

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-5580

(P2000-5580A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 D 71/02	5 0 0	B 0 1 D 71/02	4 D 0 0 6
69/12		69/12	4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/56		C 0 1 B 3/56	Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-173660

(22) 出願日 平成10年6月19日 (1998.6.19)

(71) 出願人 591085123

日本金属工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 白江 克則

神奈川県相模原市大山町1番30号 日本金

属工業株式会社相模原製造所内

(74) 代理人 100085028

弁理士 西森 浩司

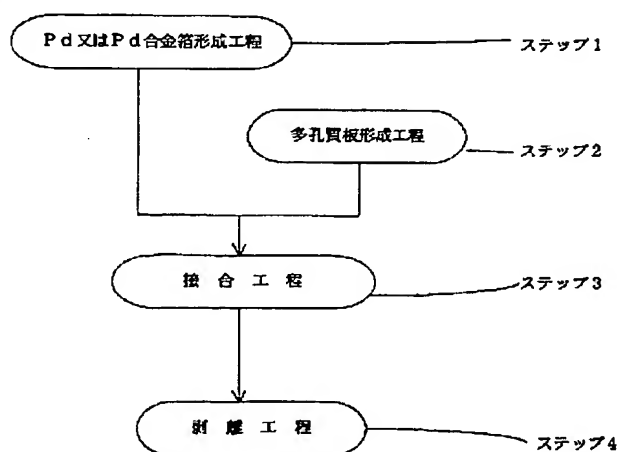
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐圧性を有する複合水素透過膜とその製造方法及び補修方法

(57) 【要約】

【課題】 薄いパラジウム又はパラジウム合金の膜を用いて高い水素透過率を保持すると共に、薄いパラジウム膜が差圧に耐え得るように補強材を接合した耐圧性を有する複合水素透過膜を提供することを目的とする。

【解決手段】 パラジウム又はパラジウム合金を使用した水素分離装置における耐圧性を有する複合水素透過膜であって、パラジウム又はパラジウム合金の膜と、金属製の多孔質板とを接合して構成されることを特徴とする。



BEST AVAILABLE COPY

AM

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バラジウム又はパラジウム合金を使用した水分離装置における耐圧性を有する複合水素透過膜であって、
パラジウム又はパラジウム合金の膜と、金属製の多孔質板とを接合して構成されることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜。

【請求項2】 請求項1に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、

前記パラジウム又はパラジウム合金の膜の厚さが1～20 μ mであり、

前記耐酸化性を有する金属製の多孔質板のポアサイズが0.1～10 μ mで、且つ、厚さが0.3～5mmであることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、前記パラジウム又はパラジウム合金の膜は、金属製基板にパラジウム又はパラジウム合金をメッキ、蒸着又はスパッタリング等の手段によって形成された箔を剥離して得られたものであることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、

前記パラジウム又はパラジウム合金の膜は、パラジウム又はパラジウム合金を圧延することにより形成された箔であることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、

前記多孔質板は、微粉末の金属粉末を加熱焼成することにより形成される骨格が細く且つポアサイズの小さな多孔質層と、粗粉末の金属粉末を加熱焼成することにより形成される骨格が太く且つポアサイズの大きな多孔質層の2層又はそれ以上の層から構成され、前記パラジウム又はパラジウム合金の膜と前記ポアサイズの小さな多孔質層とが接合されて構成されてなることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、

複合水素透過膜は、前記パラジウム又はパラジウム合金の膜と前記多孔質板とを500～1000℃の真空を含む非酸化性雰囲気中で10N/mm²以下の圧力で接合されたものであることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、

前記多孔質板の材質が、ニッケル、ニッケル合金、鉄合金であることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜。

【請求項8】 金属製基板にパラジウム又はパラジウム合金をメッキ、蒸着又はスパッタリング等の手段を用い

てパラジウム又はパラジウム合金の箔を形成する工程と、

形成された前記箔を剥離する工程と、

金属粉末を焼成して多孔質板を形成する工程と、

剥離された前記箔と前記多孔質板とを500～1,000℃の真空を含む非酸化性雰囲気中で10N/mm²以下の圧力をかけて接合する工程と、を含み構成されることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法。

【請求項9】 パラジウム又はパラジウム合金を圧延して箔を形成する工程と、

金属粉末を焼成して多孔質板を形成する工程と、

前記箔と前記多孔質板とを500～1,000℃の真空を含む非酸化性雰囲気中で10N/mm²以下の圧力をかけて接合する工程と、を含み構成されることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法。

【請求項10】 請求項8又は9に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法において、

前記箔と前記多孔質板とを重ね合わせて一組とし、そして、各組同士又はプレス型とを接合させないための剥離板とを交互に重ね合わせた後、加熱プレスすることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法。

【請求項11】 請求項10に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法において、

前記剥離板は、石英、カーボン、窒化ボロン等のセラミック板あるいはチタン、ステンレス鋼等の酸化性の高い金属板の表面を酸化させた金属板であることを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法。

【請求項12】 耐圧性を有する複合水素透過膜に生じたピンホールを補修する方法であって、

1 μ m以下の粒度のパラジウム又はパラジウム合金に溶剤を加えてペースト状とし、前記パラジウム又はパラジウム合金膜に生じたピンホールを前記ペーストで塞いだ後、400℃以上900℃以下の真空を含む非酸化性雰囲気中で加熱することを特徴とする耐圧性を有する複合水素透過膜の補修方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パラジウム又はパラジウム合金を使用した水分離装置における複合水素透過膜に関し、さらに詳しくは、水素の透過性が高く、耐圧性を有する複合水素透過膜とその製造方法及びその補修方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、深刻化している大気環境の悪化を改善するための手段の一つとして、各種の新しい低公害エネルギーが求められており、その一つとして水素を使用したエンジン、燃料電池がある。そして、これら装置の燃料としての水素を効率よく安価に製造することが、低公害エネルギーの普及に役立つことになる。水素の精

製方法としては、選択的に水素のみを透過させるパラジウム膜を使用した水素混合気体からの水素分離法が知られている。パラジウムは常温でその体積の約900倍の水素を原子として吸収することができる。

【0003】このパラジウム膜を利用した水素の製造方法は、概略以下のようなものである。すなわち、パラジウム又はパラジウム合金の薄膜で円筒状のチューブを作り、その一端を密封溶接して、チューブの外側に加圧された原料水素ガスを供給し、そして、一定温度まで加熱すると、チューブ表面に接触している水素分子は原子状に解離し、パラジウムと固溶体を形成してパラジウム内に取り込まれる。取り込まれた水素原子はチューブ内外の水素分圧によりその圧力が高いチューブの外側から低い内側へ拡散し、その内側表面で再度水素分子となる。原料水素ガスに含有されている多くの不純物はパラジウムとは反応しないため、チューブの外側に残存し、原料水素ガスは完全に精製される。水素純度としては、99.99999%以上であり、通常投入水素量の95%以上を精製できるといわれている。

【0004】しかしながら、現状ではこの原理を使用した水素製造装置は高価なため、一般に使用されていない。この原因としては、パラジウム膜により隔てられた両側の気圧差を高めるとパラジウム膜が破れやすくなるので、膜を厚くしなければならず、高価なパラジウムの使用量が多くなるということがあげられる。また、パラジウム膜が厚くなれば必然的に水素透過量が減少してしまい、水素分離の効率も悪くなるという問題も生じる。

【0005】この現状を打破するためにはパラジウム膜が薄くても差圧に耐えられる構造とし、また、水素分離の効果を高めるためにもできるだけパラジウム膜を薄くすることが必要である。そのために、薄いパラジウム膜に各種補強材を使用して強度を補強することが種々試みられており、その一つとして補強材の表面に直接パラジウムメッキを施す方法が提案されている。しかし、この方法では孔の上にはメッキが乗らず、また、薄くてしかもピンホールのない状態にメッキすることは極めて困難であることに加え、パラジウム膜の厚さが不均一となるため、厚いパラジウム膜部での水素の透過が遅れると共に、透過性能も劣るという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、第一に、薄いパラジウム又はパラジウム合金の膜を用いて高い水素透過率を保持すると共に、薄いパラジウム膜が差圧に耐え得るように補強材を接合した耐圧性を有する複合水素透過膜を提供することを目的とする。また、第二に、そのような耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法を提供することを目的とする。さらに、第三に、パラジウムの膜の表面にピンホールがあると水素以外ガスも透過してしまい純度の高い水素が得られなくなってしまうの

で、気体分子オーダーのピンホールのない均質な膜を作ることが必要である。そのためパラジウム又はパラジウム合金の膜の表面に生じたピンホールを補修する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために請求項1に記載の本発明は、パラジウム又はパラジウム合金を使用した水素分離装置における耐圧性を有する複合水素透過膜であって、パラジウム又はパラジウム合金の膜と、金属製の多孔質板とを接合して構成されることを特徴とする。

【0008】上記の目的を達成するために請求項2に記載の本発明は、請求項1に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、パラジウム又はパラジウム合金の膜の厚さが1～20 μ mであり、金属製の多孔質板のボアサイズが0.1～10 μ mで、且つ、厚さが0.3～5mmであることを特徴とする。

【0009】上記の目的を達成するために請求項3に記載の本発明は、請求項1又は2に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、パラジウム又はパラジウム合金の膜は、金属製基板にパラジウム又はパラジウム合金をメッキ、蒸着又はスパッタリング等の手段によって形成された箔を剥離して得られたものであることを特徴とする。

【0010】上記の目的を達成するために請求項4に記載の本発明は、請求項1又は2に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、パラジウム又はパラジウム合金の膜は、パラジウム又はパラジウム合金を圧延することにより形成された箔であることを特徴とする。

【0011】上記の目的を達成するために請求項5に記載の本発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、多孔質板は、微粉末の金属粉末を加熱焼成することにより形成される骨格が細く且つボアサイズの小さな多孔質層と、粗粉末の金属粉末を加熱焼成することにより形成される骨格が大きく且つボアサイズの大きな多孔質層の2層又はそれ以上の層から構成され、パラジウム又はパラジウム合金の膜とボアサイズの小さな多孔質層とが接合されて構成されてなることを特徴とする。

【0012】上記の目的を達成するために請求項6に記載の本発明は、請求項1～5のいずれか1項に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、複合水素透過膜は、パラジウム又はパラジウム合金の膜と多孔質板とを500～1000℃の真空を含む非酸化性雰囲気中で10N/mm²以下の圧力で接合されたものであることを特徴とする。

【0013】上記の目的を達成するために請求項7に記載の本発明は、請求項1～6のいずれか1項に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜において、多孔質板の材質が、ニッケル、ニッケル合金、鉄合金であることを特徴

とする。

【0014】上記の目的を達成するために請求項8に記載の本発明は、金属製基板にパラジウム又はパラジウム合金をメッキ、蒸着又はスパッタリング等の手段を用いてパラジウム又はパラジウム合金の箔を形成する工程と、形成された前記箔を剥離する工程と、金属粉末を焼成して多孔質板を形成する工程と、剥離された前記箔と前記多孔質板とを500～1,000℃の真空を含む非酸化性雰囲気中で10N/mm²以下の圧力をかけて接合する工程とを含む構成されることを特徴とする。

【0015】上記の目的を達成するために請求項9に記載の本発明は、パラジウム又はパラジウム合金を圧延して箔を形成する工程と、金属粉末を焼成して多孔質板を形成する工程と、箔と多孔質板とを500～1,000℃の真空を含む非酸化性雰囲気中で10N/mm²以下の圧力をかけて接合する工程とを含む構成されることを特徴とする。

【0016】上記の目的を達成するために請求項10に記載の本発明は、請求項8又は9に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法において、箔と多孔質板とを重ね合わせて一組とし、そして、各組同士又はプレス型とを接合させないための剥離板とを交互に重ね合わせた後、加熱プレスすることを特徴とする。

【0017】上記の目的を達成するために請求項11に記載の本発明は、請求項10に記載の耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法において、剥離板は、石英、カーボン、窒化ボロン等のセラミック板あるいはチタン、ステンレス鋼等の酸化性の高い金属板の表面を酸化させた金属板であることを特徴とする。

【0018】上記の目的を達成するために請求項12に記載の本発明は、耐圧性を有する複合水素透過膜に生じたピンホールを補修する方法であって、1μm以下の粒度のパラジウム又はパラジウム合金に溶剤を加えてペースト状とし、パラジウム又はパラジウム合金膜に生じたピンホールをペーストで塞いだ後、400℃以上900℃以下の真空を含む非酸化性雰囲気中で加熱することを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る耐圧性を有する複合水素透過膜とその製造方法及び補修方法について詳細に説明する。図1は本発明に係る耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法を示すフローチャートである。まず、水素透過膜として使用する箔は、パラジウムを単独で用いることも可能であるが、パラジウムは水素により脆くなる水素脆性を有することから、パラジウム合金を用いることが好ましい。パラジウム合金としては、パラジウム-金、パラジウム-銀、パラジウム-白金、パラジウム-銀-ニッケル、パラジウム-銀-ルテニウム等が挙げられるが、図2に示すように水素の溶解量は、パラジウム-銀20～25%合金が最も高い数値を示

し、また水素脆性も生じないことから水素透過膜に使用するに好ましい合金であるといえる。

【0020】パラジウム又はパラジウム合金箔は、圧延又はメッキ等により形成され(ステップ1)、一般には、圧延箔が容易に入手可能である。パラジウム又はパラジウム合金箔の厚さとしては圧延の場合には板厚が薄くなると圧延が難しくなると共に、面積当たりのコストも厚さが10～20μm程度のものが安価であるため、膜厚は20μm以下とするのが好ましい。一方、ステンレス等の金属製基板にメッキ、物理蒸着、化学蒸着、その他の方法で形成させたパラジウム又はパラジウム合金膜を剥離させる方法により製造した膜を使用すれば、圧延箔よりも薄く水素透過能の高い複合膜を得ることができる。メッキその他の方法では、圧延とは逆に、箔が厚くなるほどコストがかかり、また水素透過効率の点からも薄い方がよい。しかし、余りに薄いと破れ易くなり、寿命も短くなるので、1μm以上の厚さが好ましい。

【0021】パラジウム又はパラジウム合金の膜が薄くても差圧に耐えられる構造とするためには、薄いパラジウム又はパラジウム合金膜に補強材を接合すれば良く、この場合、パラジウム又はパラジウム合金膜に加わる圧力はメッシュの目(開口部)の面積に比例するので、目を細くすればするほど耐圧性が現れることになる。このような補強材としては粉末を焼結した多孔質(焼結後の粒子間に隙間が存在)の板が効果的である(ステップ2)。このような多孔質板の材質としては各種の材料が考えられるが、金属以外では接合が脆弱であり、また、金属であっても酸化傾向の強いステンレス鋼等は接合雰囲気が悪いと接合力が弱いので、ニッケル、ニッケル合金、鉄合金等酸化傾向の小さい合金を用いると良い。特にニッケルはカーボニル法による各種粒度の粉末を容易に入手でき、安価であるため最適であるが、もちろんニッケルに限るものではなく、それ以外の金属であってもよい。

【0022】尚、多孔質板と接合したパラジウム又はパラジウム合金複合膜を使用する場合には、水素混合ガス側にパラジウム又はパラジウム合金膜が、透過水素側に多孔質板がくるようにすべきであり、この逆は好ましくない。その理由は水素混合ガスが多孔質板側にあると水素が抜けた多孔質板内の混合ガスが高濃度の水素混合ガスと置換されないからである。一方、水素混合ガスがパラジウム又はパラジウム合金膜と接している場合にはパラジウム又はパラジウム合金膜表面に常に新しい混合ガスが供給され、パラジウム又はパラジウム合金膜を透過してきた純水素の移動に対し、多孔質であることはほとんど障害にならない。

【0023】上述のように、パラジウム又はパラジウム合金膜が受け持つ圧力はメッシュの目(開口部)の面積に比例するので、ニッケル粉の微粉末を使用して焼結したボアサイズの小さな多孔質板(例えば、ボアサイズが

0.1 μm) が良いが、微粉になるほど高価となると共に、焼結時に割れが入りやすいなどの欠点があるので、パラジウム又はパラジウム合金膜との接合部近傍のみを微粉とし、全体はそれよりも粗い粉末を使用して2層またはそれ以上の層とする。これにより粗い粉末のみの焼結板(例えば、ポアサイズが10 μm)を使用するよりもさらにパラジウム又はパラジウム合金膜厚を薄く、耐圧性に優れた複合膜とすることができる。また、焼結によって形成される多孔質板の骨格の強度も考慮する必要があるが、この場合、0.3~5 mmの厚さとするのが好ましい。

【0024】次に、パラジウム又はパラジウム合金膜とニッケルその他の金属の多孔質とを接合する(ステップ3)。その接合方法としては、パラジウム又はパラジウム合金膜と多孔質板を重ね合わせ、500~1000℃の真空を含む非酸化性雰囲気中で圧力をかける。するとパラジウム又はパラジウム合金と多孔質板の元素は酸化することなく拡散しあい、金属結合し、強固に接合することができる。温度が低い場合には高めの圧力を、温度が高い場合には低い圧力で接合できる。500℃よりも温度が低いと接合が十分でなく、1000℃よりも温度が高いとパラジウム又はパラジウム合金膜が劣化してくるので1000℃以下が好ましい。また、圧力が高すぎると多孔質板の変形(つぶれ)が大きくなる他、設備も高価となり、経済的でないので10 N/mm²以下で接合することが好ましい。

【0025】圧力接合に際し、製品となる部分に接触させる部材は接合後剥がすことが必要であり、また、同時に何枚かの製品を加熱プレスするので、これらを剥がす剥離材が必要である(ステップ4)。これらの剥離材としては、表面がなめらかな金属酸化物が適しており、石英板その他の表面のなめらかなセラミックス板、黒鉛板等も好ましいが、圧力を掛けすぎると割れることもあるので、表面に薄く酸化物を形成させた金属も有効である。

【0026】このようにして複合水素透過膜を製造しても、パラジウム又はパラジウム合金膜表面にピンホールがあると水素以外のガスが透過してしまうので、補修が必要である。補修方法として、鋭意研究の結果、1 μm 以下のパラジウム又はパラジウム合金微粉を有機溶剤と練り、ペースト状にした後、これをピンホール部に塗布し、500℃で加熱することにより、パラジウム原子の移動が起こりピンホールを埋めることが可能であることが確認された。温度としては400℃程度でも補修可能であるが、パラジウム原子の移動が確実に進むためには温度は400℃以上であることが好ましい。また、温度が高い程ピンホールを埋める効果が高いと思われるが、900℃以上の温度では変形等の問題が出てくる他、経済的でないので900℃以下であることが好ましい。

【0027】本発明に係るパラジウム又はパラジウム合金膜を利用した水素精製方法について、図3に示した一実施例に即して説明する。まず、パラジウム又はパラジウム合金の薄膜10と骨格が細く且つポアサイズの小さな小径多孔質層15aと骨格が太く且つポアサイズの大きな大径多孔質層15bとから構成される複合水素透過膜で薄膜10が外周面に位置するように円筒状のチューブを作る。そして、その端部を密封溶接すると共に、その上端部からは精製水素を取り出すための取出パイプ19を設けて容器20内に収納する。容器20には、加圧原料水素ガスを容器20内に供給するための供給パイプ17と処理済のガスを排気するための排気パイプ18を設ける。

【0028】そして、薄膜10の外側に加圧された原料水素ガスを供給しつつ一定温度まで加熱すると、薄膜10表面に接触している水素分子は原子状に解離し、パラジウムと固溶体を形成してパラジウム内に取り込まれる。取り込まれた水素原子は薄膜10内外の水素分圧によりその圧力が高い薄膜10の外側から低い内側へ拡散し、その内側表面で再度水素分子となる。原料水素ガスに含有されている多くの不純物はパラジウムとは反応しないため、薄膜10の外側に残存し、原料水素ガスは完全に精製される。そして、薄膜10の内側の精製された水素ガスは取出パイプ19を経て回収される。

【0029】また、他の一実施例としては、図4に示すように、パラジウム又はパラジウム合金の薄膜10と骨格が細く且つポアサイズの小さな小径多孔質層15aと骨格が太く且つポアサイズの大きな大径多孔質層15bとから構成される複合水素透過膜を平板のまま使用してもよい。すなわち、密閉性を有する容器20の内壁に平板状の複合水素透過膜の周囲をTIG溶接で接合して容器20の内部を2つの空間に分ける。そして、容器20に、パラジウム又はパラジウム合金の薄膜10と接する側の空間に原料水素ガスを供給するための供給パイプ17と処理済のガスを排気するための排気パイプ18を設けると共に、反対側の空間から精製された水素ガスを取り出すための取出パイプ19を配置する。

【0030】そして、薄膜10の外側に加圧された原料水素ガスを供給しつつ一定温度まで加熱すると、上述のように、薄膜10表面に接触している水素分子は原子状に解離し、パラジウムと固溶体を形成してパラジウム内に取り込まれ、薄膜10の内側の精製された水素ガスは取出パイプ19を経て回収される。

【0031】

【実施例】INCO社(THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY, INC)製のニッケル粉末(INCO123)を平坦な黒鉛板上に均等な厚さに敷き詰めた後、還元雰囲気中で1000℃、1時間加熱処理を施し、ニッケル粉末を焼結した。厚さはそれぞれ約0.8 mm、1.5 mm、3.0 mm、5.

0mmの4種類、気孔率はいずれも約50%、気孔径はいずれも10 μ mであった。このニッケル多孔質板4種類に、圧延により形成した厚さ10 μ mのパラジウム箔100mm×100mmを重ねあわせた120mm×120mmの石英ガラス板を4組みそれぞれの間と両側に挟み、真空雰囲気中で2kg/cm²の圧力を印加したまま、約1時間加熱した。加熱温度は400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃である。400℃では、若干接合が十分でない部分が認められたが、それ以上の温度では十分接合していた。しかし、高温になるとパラジウムの表面に曇りが認められた。

【0032】また、上記ニッケル多孔質体の片面に更にINCO110(粒径0.8~1.2 μ m)粉末をすり込んで孔を埋めると共に、0.1mm以下の厚さの層を形成させ、その上にパラジウム箔を重ね、上記と同様の熱処理を施した結果、パラジウムと接合した多孔質体の表面近傍にのみ、気孔径が1 μ m以下の微細な孔質層を作製することができた。これらの内0.8mmの厚さの複合板をパラジウム膜側を外側にして筒状に丸め、突き合わせ部をTIG溶接し、パイプとした。このパイプ両端をシールし、内側にゲージ圧0.1気圧をかけて石鹸水洩れ試験を行い、洩れのない健全なパイプが得られることを確認した。尚、実使用時は外側つまりパラジウム側に圧力をかけることになるが、洩れテストは内側から圧力をかける試験とした。

【0033】さらに、溶接ボンド部(境目)又は母材部で洩れが発見されるパイプがあり、この洩れ部に粒径1 μ m以下のパラジウム粉から成るペーストを塗布し、真空500℃で1時間加熱した後、再度洩れテストを行ったところ、かなりの割合で洩れが止まることが確認された。

【0034】

【発明の効果】本発明に係る耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法によれば、パラジウム又はパラジウム合金の膜は、圧延や、金属製基板にパラジウム又はパラジ

ウム合金をメッキ、蒸着又はスパッタリング等の手段によって形成された箔を剥離したものをを用いることしたので、非常に薄い膜を得ることが可能となった。

【0035】また、本発明に係る耐圧性を有する複合水素透過膜によれば、パラジウム又はパラジウム合金の膜に補強材を接合することとし、さらに、この補強材は多孔質板を骨格が細く且つボアサイズの小さな多孔質層と、骨格が太く且つボアサイズの大きな多孔質層の2層又はそれ以上の層から構成し、ボアサイズの小さな多孔質層をパラジウム又はパラジウム合金の膜とを接合するようにしたので、高い水素透過率を保持しながら、混合ガス側と精製水素側のとの差圧に耐え得るような複合水素透過膜を提供することが可能となった。

【0036】さらに、本発明に係るピンホールの補修方法によれば、パラジウムをペースト状にしてこれをピンホール部に塗布した後、加熱することとしたので、きわめて簡単にピンホールを補修することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る耐圧性を有する複合水素透過膜の製造方法を示すフローチャートである。

【図2】各種パラジウム合金の水素溶解量を示した図である。

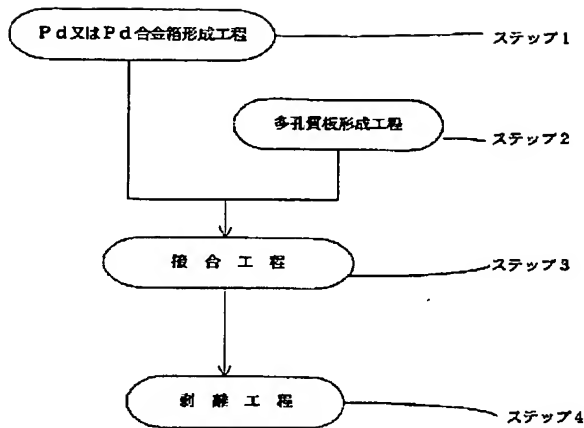
【図3】本発明に係るパラジウム又はパラジウム合金膜を利用した水素精製方法の一実施例の正面の断面図である。

【図4】図3とは別の一実施例の側面の断面図である。

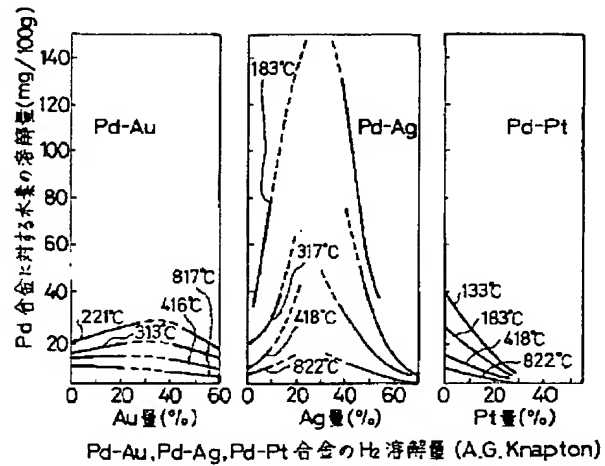
【符号の説明】

- | | |
|-----|--------|
| 1 | 水素精製装置 |
| 10 | 薄膜 |
| 15a | 小径多孔質層 |
| 15b | 大径多孔質層 |
| 17 | 供給パイプ |
| 18 | 排気パイプ |
| 19 | 取出パイプ |
| 20 | 容器 |

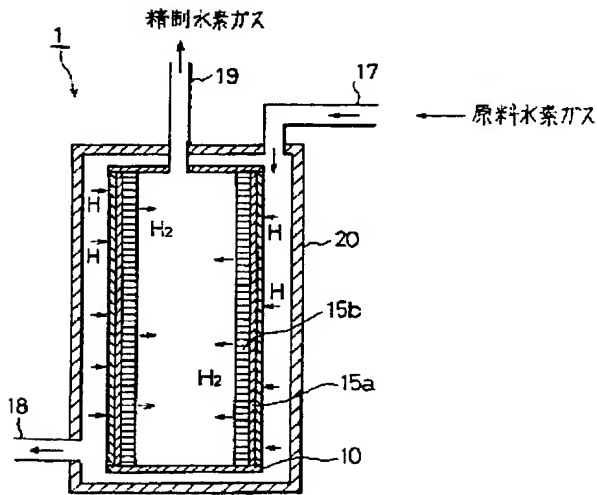
【図1】



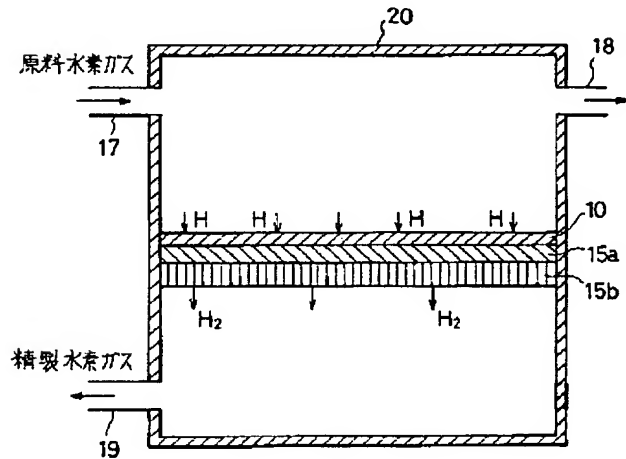
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 竹田 誠一
神奈川県相模原市大山町1番30号 日本金
属工業株式会社相模原製造所内
(72)発明者 濱田 行貴
東京都江東区豊洲三丁目2番16号 石川島
播磨重工業株式会社東二テクニカルセンタ
ー内

(72)発明者 古賀 実
東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島
播磨重工業株式会社豊洲総合事務所内
Fターム(参考) 4D006 GA41 HA28 JA09A JA09C
JA18Z KA64 LA04 MA06
MA22 MA31 MB04 MB19 MC02X
NA31 NA39 NA47 NA63 NA66
PA04 PB66
4G040 FA06 FC01 FE01

BEST AVAILABLE COPY